

534,826

RECEIVED/PTO 13 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/046062 A1

(51)国際特許分類7: C04B 35/52

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/014397

(22)国際出願日: 2003年11月12日 (12.11.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-332730
2002年11月15日 (15.11.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP). 独立行政法人物質・

材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2-1 Ibaraki (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 赤石 實 (AKAISHI, Minoru) [JP/JP]; 〒305-0044 茨城県つくば市並木2-209-101 Ibaraki (JP). 川村 啓吾 (KAWAMURA, Keigo) [JP/JP]; 〒305-0005 北海道富良野市錦町13-27 Hokkaido (JP).

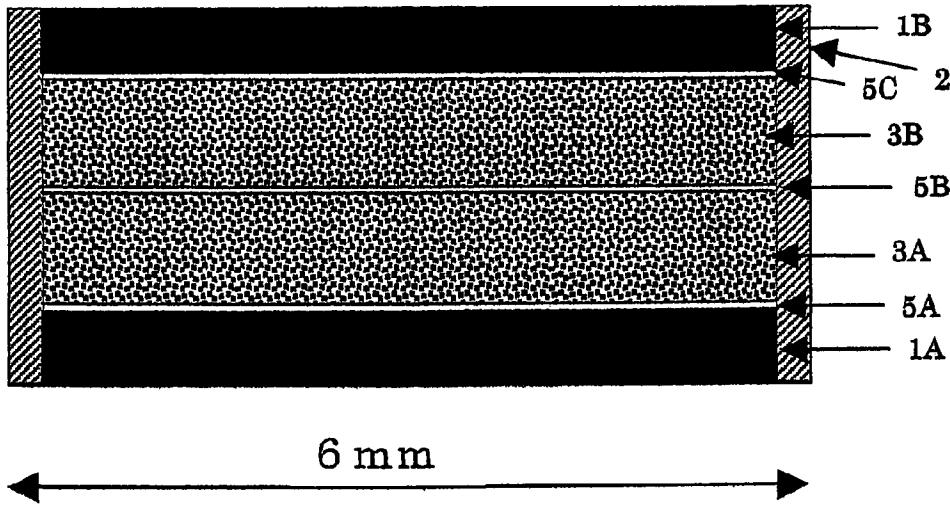
(74)代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, RU, US, ZA.

[統葉有]

(54) Title: SUPERFINE PARTICULATE DIAMOND SINTERED PRODUCT OF HIGH PURITY AND HIGH HARDNESS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: 高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体とその製造法



(57) Abstract: A method for producing a superfine particulate diamond sintered product of high purity and high hardness, which comprises subjecting a superfine natural diamond powder having a particle diameter width of 0 - 0.1 μm to a silicate removing treatment, subjecting a solution containing the resultant powder dispersed therein to freeze-drying, to prepare a diamond powder, encapsulating the powder using a Ta or Mo capsule with no sintering aid, heating and pressurizing under a condition wherein diamond is thermodynamically stable, that is, a temperature of 1700 °C or higher and a pressure of 8.5 GPa or more. A diamond sintered product having a particle diameter of 100 nm or less can be produced. The method allows the production of a sintered product having high hardness inherent in diamond and containing no sintering aid, under a pressure lower than that employed in a conventional method.

(57) 要約: ダイヤモンド本来の硬さを持つ、焼結助剤を全く含有しない焼結体を従来よりも低い圧力で合成する手段を提供する。粒径幅0~0.1 μm の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に水溶液を用いて凍結乾燥することにより調製した粉末を焼結助剤なしでTa又はMo製カプセルに封入し、

WO 2004/046062 A1

[統葉有]

BEST AVAILABLE COPY



添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

1 高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体とその製造法

技術分野

本発明は、高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体とその製造法に関する。

5

技術背景

従来、Co等の金属を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体や微粒ダイヤモンド焼結体が通常の超高压合成装置で製造されることが知られている（特許文献1、2）。また、金属焼結助剤を全く使用しないで、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に用いて、従来よりも高い圧力、温度条件下で焼結することにより、耐熱性に優れた高硬度ダイヤモンド焼結体を得る合成法が知られている（非特許文献1）。しかしながら、これらの焼結体は、その粒子径が約5μmと比較的大きな粒子径に限定されている。

10

本発明者らは、CO₂-H₂O流体相の源となるシュウ酸二水和物を炭酸塩に添加した混合粉末を作製し、この混合粉末上に粒径幅0～1μmの天然ダイヤモンド粉末を積層し、微粒ダイヤモンド焼結体を製造する方法を報告した（特許文献3、非特許文献2、3）が、その製造には2000℃以上の高温を必要とする。

15

本発明者らは、同様な方法で、さらに微細なダイヤモンド粉末、例えば、粒径幅0～0.1μmのダイヤモンド粉末を焼結した例を報告した（非特許文献4）。しかし、ダイヤモンドの異常粒成長が起こり、高硬度ダイヤモンド焼結体を製造

20

1 することができなかった。

最近、黒鉛からダイヤモンドへの直接変換反応により 12～25 GPa、200
0～2500℃の条件で焼結助剤なしでダイヤモンド焼結体を合成する方法が発
表され、透光性焼結体となると報告されている（非特許文献 5）。

5 特許文献 1 特公昭52-12126号公報

特許文献 2 特公平4-50270号公報

特許文献 3 特開2002-187775号公報

非特許文献 1 Diamond and Related Mater., 5巻, 34-37ページ, Elsevier Scien
ce S. A, 1996年

10 非特許文献 2 第41回高圧討論会講演要旨集108ページ, 日本高圧力学会, 2000年

非特許文献 3 Proceedings of the 8th NIRIM International Symposium on Ad
vanced Materials, 33-34ページ, 無機材質研究所, 2001年

非特許文献 4 第42回高圧討論会講演要旨集89ページ, 日本高圧力学会, 2001年

15 非特許文献 5 T. Irifune et al., "Characterization of polycrystalline
diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil
apparatus, 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002, Verba
nia, Italy

発明の開示

20 焼結助剤を含むダイヤモンド焼結体では、固体の助剤を含有しているため、透
光性を付与することは難しく、助剤の占有する体積が存在するため、ダイヤモン
ド粒子間の結合の割合が減少して、助剤を全く含有しない理想的なダイヤモンド

1 焼結体に比較し、その硬さは低くなる。

また、黒鉛からダイヤモンドへの変換反応を利用した反応焼結による高純度ダイヤモンド焼結体の合成条件は 12 ~ 20 GPa と非常に高い圧力を必要とする。このため、合成可能な試料の大きさは現状では 1 ~ 2 mm 程度と非常に小さく、特
5 定の分野のみの応用に限定される。

従来技術のダイヤモンド焼結体は、金属系や非金属（炭酸塩）系を問わず焼結助剤を含んでおり、焼結体中に占める焼結助剤の体積の割合だけ、ダイヤモンド粒子間の結合の占める割合が減少する。その結果、焼結体のヴィカース硬度は、焼結助剤を全く含まないものに比較して劣ることが容易に推測される。また、従
10 来の高純度ダイヤモンド焼結体は、その合成圧力が非常に高い。

このような超高压を負荷した場合、同時に発生する高温によってダイヤモンド粉末が部分的に黒鉛化するためダイヤモンド粒子間に結合が形成され難いので、焼結助剤が使用されてきた。焼結助剤は、ダイヤモンド合成触媒の中から選ばれる。この助剤がダイヤモンド粒子の一部を溶解し、ダイヤモンド粒子表面にダイ
15 ヤモンドを析出して、ダイヤモンド粒子間に結合を形成する。

本発明者らは、先に、ダイヤモンド粉末に形成される二次粒子の形成を抑制するダイヤモンド粉末調製法を開発した。この方法は、天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理する最終工程において該ダイヤモンド粉末を分散した処理溶液を容器に入れ、該容器中において該ダイヤモンド粉末を分散した処理溶液を凍結し、
20 そのまま凍結乾燥してダイヤモンド粉末を得るものである。

そして、該ダイヤモンド粉末をシュウ酸二水和物を混合した炭酸塩（炭酸塩-C-0-H からなる有機酸）焼結助剤を用いて超高压合成装置により 1700 °C 以上

1 の温度で焼結することを特徴とする高硬度微粒ダイヤモンド焼結体の製造法を發
明し、特許出願中である（特願2002-030863号＝特開2003-226578号公報）。しか
し、この出願の發明で用いている製造条件、例えば、7. 7 GPa、1700～2
300°Cの条件では、焼結助剤を全く使用しないで高硬度ダイヤモンド焼結体を
5 合成することはできない。

本發明は、ダイヤモンド本来の硬さを持つ、焼結助剤を全く含有しない焼結体
を從来よりも低い圧力で合成する手段を提供することを課題とする。

本發明者らは、粒径幅0～0.1 μmの超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリ
ケート処理した後に凍結乾燥して調製した粉末を1700°C以上、8.5 GPa以
10 上の条件で焼結助剤を用いないで焼結することにより、從来の焼結助剤を用いた
ダイヤモンド焼結体よりもその硬さにおいて、非常に高硬度かつ焼結助剤に起因
する成分を全く含有しない高純度なダイヤモンド焼結体を合成できることを見出
した。

すなわち、本發明は、下記のとおりである。

15 (1) 粒径幅0～0.1 μmの超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理
した後に水溶液を用いて凍結乾燥した粉末を焼結助剤なしで焼結した、焼結体の
粒子径が100 nm以下の高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体。

(2) 透光性を有することを特徴とする上記（1）の高純度高硬度超微粒ダイヤ
モンド焼結体。

20 (3) 粒径幅0～0.1 μmの超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理
した後に水溶液を用いて凍結乾燥することにより調製した粉末をTa又はMo製カプ
セルに封入し、該カプセルを超高压合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安

1 定条件の1700°C以上の温度、8.5 GPa以上の圧力下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。

5 (4) 加熱加圧を2150°C以上、8.5 GPa以上の圧力とすることにより透光性を有する焼結体を合成することを特徴とする上記(3)の高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。

10 本発明の製造法により合成される高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体は、従来の天然ダイヤモンド粉末から合成される焼結助剤を用いたダイヤモンド焼結体とは異なった優れた高硬度材料としての特性を持っているばかりでなく、透光性高硬度材料としてもその応用が期待される。本発明の製造法は、これらの優れた特性を有する高純度ダイヤモンド焼結体を、従来法よりも低い圧力条件で製造できる方法を確立したものである。

15 本発明のダイヤモンド焼結体はナノメーターの粒子径からなる高純度高硬度焼結体であることから、従来の焼結体にない特性を持っているため、超精密加工用工具、難削材料の加工工具等の分野での用途が期待される。

図面の簡単な説明

20 第1図は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルの一例を示す断面図である。第2図は、実施例1で得られたダイヤモンド焼結体の破面の図面代用電子顕微鏡写真である。第3図は、実施例2で得られたダイヤモンド焼結体の透光性を示す図面代用光学写真である。

1 発明を実施するための最良の形態

本発明のダイヤモンド焼結体を製造するために用いる脱シリケート処理した超微粒天然ダイヤモンド粉末は具体的には以下のようにして調製する。なお、この方法は、特願2002-030863号（＝特開2003-226578号公報）明細書に開示した二次粒5子の形成を抑制したダイヤモンド粉末の調製法と同様の方法である。

市販の粒径幅0～0.1μmの天然ダイヤモンド粉末をジルコニウム坩堝を用いて、溶融水酸化ナトリウム中で処理し、ダイヤモンド中に不純物として含有する珪酸塩を水溶性の珪酸ナトリウムに変換する。

なお、微粉末ダイヤモンドについては規格化された測定方法に基づく粒度規格10は存在しないが、粒径幅を0～1/4、0～1/2、0～1、0～2、1～3、2～4、4～8のように区分して標準粒度規格（中心粒径は粒径幅の中間値）としたものに基づいて市販されており、本明細書において、天然ダイヤモンド粉末の粒径幅はこのような区分に基づくものである。

溶融水酸化ナトリウム中からダイヤモンド粉末をアルカリ水溶液中に回収し、15塩酸で中和処理してから、蒸留水で数回水洗して、塩化ナトリウムを除去する。

ダイヤモンド粉末が分散した溶液に王水を加えて、熱王水中でダイヤモンド粉末を処理し、ジルコニウム坩堝から混入の可能性のあるジルコニウムを除去する。熱王水処理後、蒸留水で3回以上水洗し、弱酸性溶液中にダイヤモンド粉末を回収する。ダイヤモンド粉末を分散している処理溶液はpH約3～5の弱酸性とな20っている。

この脱シリケート処理したダイヤモンド粉末を分散した弱酸性水溶液をプラスチック製等の容器中で好ましくは、約20～30分間、振盪器を用いて十分に振

1 過凍結をし、次に、液体窒素中で該容器を攪拌しながら、短時間で凍結する。振
2 過器から移して液体窒素に浸すまでの時間はできるだけ短く、好ましくは30秒
3 以内とする。その結果、プラスチック製容器の底へのダイヤモンド粉末の沈降は
4 抑制され、二次粒子の形成も抑制される。液体窒素は安価であること、及び溶液
5 を容易に凍結可能であるので冷凍処理に用いるのに適している。

凍結乾燥は、凍結したダイヤモンド粉末の入った容器の蓋を緩めて、真空中に
配置し、凍結物を真空状態にすると、凍結した弱酸性の氷が昇華する。昇華熱により
10 凍結物の入った容器は冷却され、凍結した状態を保つことができる。気化した水分は、真空ポンプの排気系の途中に-100°C以下の冷凍器を配置して、ト
ラップする。この場合、15grのダイヤモンド粉末/100mlの溶液系では、凍
15 結乾燥に約4日間を要する。

この方法は、容器中の水溶液に微細なダイヤモンド粉末を分散させたまま、ダイ
ヤモンド粒子表面が水溶液で覆われている状態で凍結し、そのまま凍結乾燥す
ることにより、二次粒子の形成を抑制する方法である。凍結乾燥した状態でダイ
15 ヤモンド粉末はバラバラの粉末状となり、従来法のろ過・加熱乾燥法のそれらと
全く異なり、流動性に富んださらさらとした粉末が得られる。上記の凍結乾燥法
により調製した粉末は、電子顕微鏡観察で平均粒子径約80nmの一次粒子である。
なお、上記には具体的な数値条件を例示したが、凍結乾燥により結果として上記
20 のように二次粒子の形成を抑制したさらさらした粉末が得られればよく、具体的
数値条件は適宜変更できる。

本発明のダイヤモンド焼結体の製造法には、上記のような方法で凍結乾燥により
調製した天然超微粒ダイヤモンド粉末を出発物質として用いる。第1図は、本

1 発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルの一例を示す断面図である。

第1図に示すように、円筒状のT a又はM o製カプセル2の底にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤1 Aを置き、T a又はM o箔5 Aを介してダイヤモンド粉末3 Aを層状に加圧充填後、さらにT a又はM o箔5 Bを介して同じダイヤモンド粉末3 Bを層状に同じ成形圧で積層する。このダイヤモンド粉末3 Bの層上にT a又はM o箔5 Cを配置して、その上にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤1 Bを配置する。T a又はM o箔は、所望の厚さの焼結体を合成するためのダイヤモンド粉末どうしの分離、黒鉛とダイヤモンド粉末の分離、圧力媒体の侵入防止等のために用いている。焼結助剤は使用しない。

このカプセルを圧力媒体中に収容し、公知のベルト型超高压合成装置などの静的圧縮法による超高压装置を用いて、室温条件下で8. 5 GPa以上まで加圧し、同圧力条件下で1700°C以上の所定の温度まで加熱して、焼結を行う。圧力が8. 5 GPa未満では、1700°C以上の温度でも所望の高硬度焼結体が得られない。また、焼結温度が1700°C未満では、8. 5 GPa以上の圧力でも所望の高硬度焼結体が得られない。温度、圧力は必要以上に高くしてもエネルギー効率を悪くするだけであるから、装置の対応限度も考慮して必要最小限度とすることが望ましい。

2150°C以上の条件で焼結すると透光性焼結体を製造することができる。これは、2150°Cは、黒鉛がダイヤモンドに直接変換する温度であり、この温度以上ではダイヤモンド粒子間の結合がより促進されるからと考えられる。

超高压装置としてベルト型超高压合成装置を用いる場合、装置の加熱源として

1 黒鉛ヒーターを用いた場合は、1700°C以上の高温を安定に発生することが難
しい。2000°C以上の高温発生可能なヒーター材料としては本発明者らが開発
した（特許出願中：特願2002-244629）チタンカーバイドダイヤモンド複合焼
結体を使用することが望ましい。このダイヤモンドチタンカーバイド複合焼結
5 体は、ダイヤモンド粉末とチタンカーバイド粉末とを混合した混合粉末を出発原
料とする焼結体である。

チタンカーバイド粉末としてC/Ti比0.7以上1未満、粒径4μm以下の
不定比のチタンカーバイド粉末を選定し、ダイヤモンド粉末とチタンカーバイド
粉末とを含む混合原料を調製し、成型し、脱バインダー処理し、次いで、非酸化
10 性雰囲気で焼結し、ダイヤモンドと不定比チタンカーバイドとの間に拡散接合を
生じさせ、これによって所定の強度を有し、焼結後の研削加工により厚み設定可
能なダイヤモンドチタンカーバイド複合焼結体を得ることができる。

本発明によれば、上記のような方法で凍結乾燥により調製した天然ダイヤモ
ンド粉末を使用することにより、従来技術では高硬度ダイヤモンド焼結体の合成が
15 困難であった粒径幅0～0.1μmの超微細天然ダイヤモンド粉末でもヴィッカ
ース硬さ80GPa以上の高硬度ダイヤモンド焼結体を容易に合成できるようにな
った。

（実施例）

以下、本発明のダイヤモンド焼結体の製造法を実施例に基づいて具体的に説明
20 する。

（実施例1）

市販の粒径幅0～0.1μmの天然ダイヤモンド粉末を出発物質として上記の

1 とおりの凍結乾燥法で調製した粉末を用意した。この粉末は電子顕微鏡観察から
平均粒径 80 nm と決定された。肉厚 0.2 mm、外径 6 mm の円筒状 Ta 製カプセル
の底にカプセルの変形抑制用の 0.5 mm 厚の黒鉛製円盤を置き、Ta 箔を介して
このダイヤモンド粉末 60 mg を層状に 100 MPa の圧力で充填した。さらに、
5 その上に Ta 箔を介してダイヤモンド粉末 60 mg を同じ圧力で充填した。上層のダ
イヤモンド粉末上に Ta 箔を置き、Ta 箔の上には、カプセルの変形を抑制するため
に、0.5 mm 厚の黒鉛製円盤を配置した。

次に、カプセルを塩化セシウムの圧力媒体中に充填し、加熱ヒーターとしてチ
タンカーバイド-ダイヤモンド複合焼結体を用いたベルト型超高压合成装置を用
10 いて 9.4 GPa、2000 °C の条件で 30 分間処理した後、合成装置よりカプセル
を取り出した。

焼結体の表面に形成された TaC 等をフッ化水素酸-硝酸溶液で処理して除去し、
焼結体の上下面をダイヤモンドホイールで研削した。研削後の焼結体のヴィカース硬さは、100 GPa と非常に高硬度であった。焼結体の破面の電子顕微鏡によ
る組織観察の結果、第 2 図 (A) 及びその拡大図である第 2 図 (B) に示すよう
15 に、平均粒径 80 nm の微細粒子からなる均質な焼結体であった。第 2 図 (B) は
(A) を拡大したものである。

(比較例 1)

粒径幅 0 ~ 1 μm の天然ダイヤモンド粉末を出発物質とした以外は、実施例 1
20 と同じ製造法で焼結した。得られた焼結体のヴィカース硬さは、69 GPa であつ
た。この硬さは、粒径幅 0 ~ 0.1 μm の粉末を用いた実施例 1 の場合に比較し、
極めて低い。これは出発物質の天然ダイヤモンド粉末の粒径が大きすぎることに

1 起因する。

(実施例 2)

焼結温度 2150°C、焼結時間を 20 分間とした以外は、実施例 1 と同じ製造法で焼結した。得られた焼結体のヴィカース硬さは、115 GPa であった。焼結体の厚さは、0.7 mm であった。この焼結体は、第 3 図に示すように、透光性であり、物差のスケールマークを焼結体を介して容易に読むことができた。いわゆる透光性ダイヤモンド焼結体を 10 GPa よりも低い圧力条件で合成することができた。

(比較例 2)

10 7. 7 GPa、2300°C の条件で 10 分間焼結した以外は、実施例 1 と同じ製造法で焼結した。得られた焼結体を研削したが、全く研削抵抗のないものであった。これは焼結時の圧力が 8.5 GPa 未満であることに起因する。焼結体の電気抵抗を測定した結果、電気伝導性であった。ダイヤモンド粒子表面が黒鉛化されたために、電気伝導性になったものと思われる。

15 (実施例 3)

9. 4 GPa、1800°C の条件で 30 分間焼結した以外は、実施例 1 と同じ製造法で焼結した。得られた焼結体を研削した結果、研削抵抗の高い焼結体であった。そのヴィカース硬さを測定した。その結果、1800°C の条件でも 100 GPa と非常に高硬度であった。

20

産業上の利用可能性

1 本発明のダイヤモンド焼結体の粒子径は電子顕微鏡観察で100nm以下であり、
硬さは、ヴィカース硬さ80GPa以上の高硬度を有しており、異常粒成長の全く
認められない均質な微細粒子からなるので、優れた耐摩耗性と耐熱性を有し、鋭
利な刃先形状に加工可能であることから、例えば、高Si-Al合金等の難削材料の
5 仕上げ切削、金属・合金の超精密加工等に適用した場合、優れた切削性能を発揮
する。

また、本発明のダイヤモンド焼結体は粉末X線回折でダイヤモンド以外の回折
線が認められず、焼結助剤を使用した焼結体が不透明であるのに対して、焼結
体を通して透過光により文字等を明確に視認できる十分な透光性があるので、透
10 光性の要求される耐磨耗材料（ミサイルの窓材とか水熱反応容器の窓材等又は高
圧発生用圧力部材）として有用であり、宝飾品としても価値を発揮する。

1

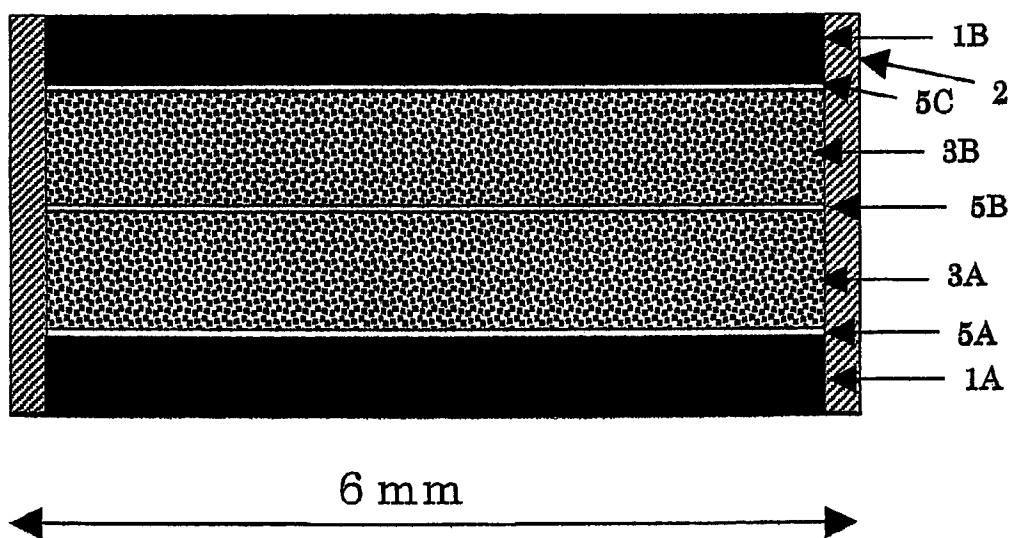
請 求 の 範 囲

1. 粒径幅 $0 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に水溶液を用いて凍結乾燥した粉末を焼結助剤なしで焼結した、焼結体の粒子径が 100nm 以下の高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体。
- 5 2. 透光性を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体。
3. 粒径幅 $0 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に水溶液を用いて凍結乾燥することにより調製した粉末を Ta 又は Mo 製カプセルに封入し、該カプセルを超高压合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の 1700°C 以上の温度、 8.5GPa 以上の圧力下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。
- 10 4. 加熱加圧を 2150°C 以上、 8.5GPa 以上の圧力とすることにより透光性を有する焼結体を合成することを特徴とする請求の範囲第3項記載の高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。

20

1/3

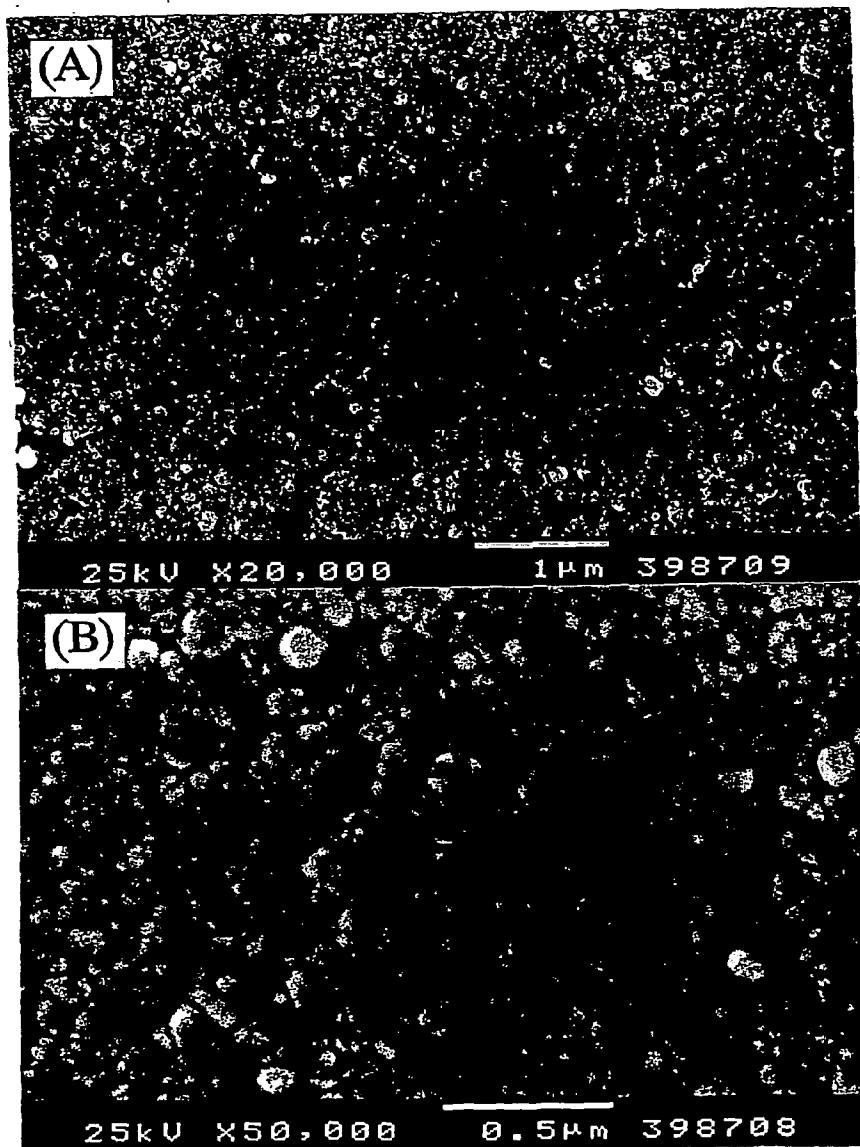
第1図



BEST AVAILABLE COPY

2/3

第2図



BEST AVAILABLE COPY

3/3

第3図



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14397A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/52Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-226578 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 August, 2003 (12.08.03), Claims; Par. Nos. [0027] to [0032]; Fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-187775 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. Nos. [0017], [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2004 (09.01.04)	Date of mailing of the international search report 27 January, 2004 (27.01.04)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6337060 B1 (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.), 08 January, 2002 (08.01.02), Claims & JP 9-25110 A Claims & EP 753481 A1	1-4
A	JP 9-328307 A (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.), 22 December, 1997 (22.12.97), Par. Nos. [0005], [0021] to [0023] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-226578 A (科学技術振興事業団) 2003.08.12, 特許請求の範囲, 【0027】-【0032】段落, 【図1】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-187775 A (科学技術振興事業団) 2002.07.05, 特許請求の範囲, 【0017】-【0018】段落, 【図1】 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4T 3234



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US 6337060 B1 (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.) 2002. 01. 08, 特許請求の範囲 & JP 9-25110 A 特許請求の範囲 & EP 753481 A1	1-4
A	JP 9-328307 A (株式会社石塚研究所) 1997. 12. 22, 【0005】-【0023】段落 (ファミリーなし)	1-4